



TITLE:

擬一次元スピン・ギャップ系における不純物誘起反強磁性相: スピン・パイエルス物質( $S=1/2$ )CuGeO<sub>3</sub>とハルデン物質( $S=1$ )PbNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(<特集>低次元量子スピン系(無機系・実験)の最近の展開2)

AUTHOR(S):

益田, 隆嗣; 内野倉, 國光

CITATION:

益田, 隆嗣 ...[et al]. 擬一次元スピン・ギャップ系における不純物誘起反強磁性相: スピン・パイエルス物質( $S=1/2$ )CuGeO<sub>3</sub>とハルデン物質( $S=1$ )PbNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(<特集>低次元量子スピン系(無機系・実験)の最近の展開2). 物性研究 2001, 76(4): 469-490

ISSUE DATE:

2001-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97025>

RIGHT:

## 擬一次元スピン・ギャップ系における 不純物誘起反強磁性相

— スピン・パイエルス物質 ( $S = 1/2$ )  $\text{CuGeO}_3$  と  
ハルデン物質 ( $S = 1$ )  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  —

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 益田 隆嗣<sup>1</sup>、内野倉 國光<sup>2</sup>

我々は量子スピン系の実験的研究をここ数年来おこなっており、とりわけスピン・ギャップを有する系における不純物誘起反強磁性相に着目している。ここでの“不純物誘起反強磁性相”とはスピン・ギャップと反強磁性の二つの秩序変数が共存した相のことを指しており、通常反強磁性相とは異なるものである。この不純物誘起反強磁性相はスピン・パイエルス物質  $\text{CuGeO}_3$  で初めて見出されたが、スピン・ギャップと反強磁性秩序という一見相反する二つのパラメータが共存している、という意外性から多くの注目を浴びてきた。この反強磁性相については  $\text{CuGeO}_3$  でもっとも詳細に研究されているので、前半では  $\text{CuGeO}_3$  の不純物誘起反強磁性相について詳細に述べる。スピン・パイエルス系以外でも、ラダー系、ハルデン系など他のスピン・ギャップ系においても、 $\text{CuGeO}_3$  同様の現象がみられるのではないかと、つまり不純物誘起反強磁性相の出現はスピン・ギャップ系にユニバーサルな現象なのではないかと、という観点からハルデン物質  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の研究を行った。その結果  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  においても不純物誘起反強磁性相が観測されたので、後半ではこの物質についての解説を行う。

### 1 はじめに

低次元量子スピン系の研究は、1930年代の Bethe 仮説をはじめとして、非常に古くから研究されてきた分野である。これが1983年の Haldane 仮説 [1] および1986年の高温超伝導発見によって、より広い分野の多くの人々の注目を集めるようになった。この原稿を書いているのは西暦2000年であり、随分と年月が経っているが今なお理論、実験両面から精力的な研究がなされている。現在もっとも興味をもたれている系の一つとしては、やはりスピン・ギャップを有する系、すなわち、ハルデン系、スピン・パイエルス系、二本足梯子系、スピン交替鎖系などが挙げられるであろう。これらの系を体現する現実の物質は実験家によって数多く見出されており、それらを一々挙げていったらきりが無いほど

<sup>1</sup>tmasuda@k.u-tokyo.ac.jp

<sup>2</sup>uchinokura@k.u-tokyo.ac.jp

である。ごく最近見つけられたものに限っても、たとえば新潟大学での日本物理学会第 55 回年次大会概要集を紐解いてみれば、ハルデン系の NDMAP[2]、スピン・パイエルス系の p-CyDOV[3]、二本足梯子系の  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ [4]、ダイマー系の  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [5]、など、あと変わったところでは強磁性-反強磁性交替鎖の  $\text{IPACuCl}_3$ [6] などが目にとまる。いずれの系も、鎖間相互作用や異方性エネルギー項などを大きくすることで実効的な次元性を上げることにより基底状態はギャップフルな非磁性状態からギャップレスな非磁性状態、現実には反強磁性状態へと変化する。実験的にこれらを観測する方法として思い浮かぶのは、圧力効果、混晶試料の作製などであろう。たとえばハルデン物質に圧力をかけることにより、鎖間相互作用を変化させて秩序状態を観測できれば興味深いと思われる。現実には圧力が足りなかったり、構造相転移を起こしてしまったり、などの理由により実現は難しいが、しかしこのような動機からの実験的研究は多く行われている。最近では NDMAP[2] や  $\text{TlCuCl}_3$ [7] などで磁場印加によりスピン・ギャップをつぶして秩序状態を発現させる研究も注目を浴びている。

我々はギャップを有する状態とギャップレスな状態の境界付近に位置する物質に注目している。我々の最近の研究によって、このような物質において、磁性を担うイオンを非磁性イオンで置換することにより、つまり一次元鎖にスピン欠陥を導入することにより反強磁性相が誘起されることが明らかになってきた。この反強磁性相が通常の反強磁性相と大きく異なるのは、基底状態において反強磁性秩序変数のみならず、スピン・ギャップも共存していることである。この新奇な不純物誘起反強磁性相の先駆的研究となったのが、1993 年に長谷、寺崎、内野倉によって発見された [8] スピン・パイエルス物質  $\text{CuGeO}_3$ [9] の不純物置換効果 [10] である。そこで前半では  $\text{CuGeO}_3$  の不純物誘起反強磁性相について解説する。同様の現象が二本足梯子系の  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ [4] でも見出され、また 1999 年には  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [11] の発見により、ハルデン系においても起こることが明らかとなった。これらにより、不純物誘起反強磁性相の出現は、一般にスピン・ギャップ系にユニバーサルな現象ではないか、と我々は考えている。後半では  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の物性とその不純物置換効果について解説を行う。

## 2 スピン・パイエルス物質 $\text{CuGeO}_3$ と不純物誘起反強磁性相

スピン・パイエルス物質  $\text{CuGeO}_3$  は 1993 年の発見以来 7 年もの年月が過ぎたが、それにもかかわらず現在なお精力的に研究が続けられている。この物質の発見が量子スピン系の実験家にとって幸いであったことは、 $\text{CuGeO}_3$  が無機物質であること、また多くの高温超伝導体と異なり組成が単純でかつ調和溶融型の物質であることであった。前者の理由により、すでに多く報告されてきた有機物質においては非常に困難であった [12] 不純物置換効果が容易となった [10]。また後者の理由により、大型で良質な単結晶作製が容易となり、中性子非弾性散乱による磁気分散関係の研究が可能となった。これについては、西らによっではじめて行われ、スピン・パイエルスエネルギー・ギャップが観測されたが、同

時に鎖間相互作用が一次元鎖内相互作用の  $1/10$  と、擬一次元系としては大きいことが分かった [13]。このことが、典型的な (有機) スピン・パイエルス物質とは大きく異なる点であり、後に述べる不純物誘起反強磁性相出現という、新しい物理現象を我々に教えてくれるところとなった。

$\text{CuGeO}_3$  の不純物効果は長谷らによって初めて試みられ、不純物量増加に伴い、スピン・パイエルス転移温度 ( $T_{\text{SP}}$ ) は単調に減少し、高濃度においては転移が観測されなくなることが見出された [10]。さらにスピン・パイエルス転移が観測される低濃度置換試料においては、 $T_{\text{SP}}$  以下の低温で新しい秩序相が存在することが  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  において観測された。後にこの相は反強磁性相であることが判明し [14, 15, 16]、現在では  $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{GeO}_3$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  [10, 14, 15, 16, 17]、 $\text{Ni}$  [14, 17, 18, 19]、 $\text{Mn}$  [14]) および  $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$  [20] において低温で不純物誘起反強磁性長距離秩序相が出現することが知られている。

この現象の新しくまた興味深い点は、反強磁性長距離秩序と、スピン・パイエルス転移にともなう格子の dimerization の長距離秩序とが共存していることにある。このことは反強磁性相の発現する同じ試料において、高磁場で磁性相 ( $M$  相あるいは不整合相 ( $IC$  相) と呼ばれる) が出現するという実験事実 [21, 22] から分かるように、反強磁性長距離秩序とスピン・パイエルスギャップが共存する状態であり、今まで知られたことのない全く新しい状態であることは、筆者達には、少なくとも実験的には自明の事柄であると思えたのであるが、そのような考えは必ずしも当然のこととして直ちに受け入れられたわけではない。反強磁性相は三次元性を、スピン・パイエルス相は一次元性を反映した現象であり、これら二つの秩序変数を同時に持つ一つの状態が存在するというのを直感的に受け入れることは難しかったようである。そのため、当初は反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) 以下においては格子の dimerization は存在していないか、仮に存在していたとしても不純物分布の不均一性のために反強磁性相とスピン・パイエルス相とが相分離しているのではないかと主張する研究者もいた。しかし、スピン・パイエルス秩序変数と反強磁性秩序変数の共存の可能性は  $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$  [23]、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  [24, 25]、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$  [26] の中性子回折実験によって裏付けられた。図 1 は、dimerization の格子歪みの大きさを反映する、超格子ピーク強度と、反強磁性ブラッグピークの温度依存性を測定したものである [25]。超格子ピークは、磁気ブラッグピークが立ち上がる  $T_N$  (4.1 K) 以下で減少するものの、有限に残っていることが分かる。この実験結果、すなわち二つの秩序変数の共存した状態は、福山、谷本、斎藤らが、位相ハミルトニアンを用いることにより絶対零度において理論的にその存在を示唆した [27]。不純物サイトにおいては dimerization による格子歪みが抑制されると仮定し、これを境界条件として、格子変位 ( $u_l$ ) とスピンの  $z$  成分 ( $\langle S_l^z \rangle$ ) を求めた。その結果、

$$u_l = (-1)^l u(x), u(x) = u_0 k \text{sn}[(x + x_{\text{imp}})/\xi] \quad (1)$$

$$\langle S_l^z \rangle = (-1)^l S(x), S(x) = s_0 \text{dn}[(x + x_{\text{imp}})/\xi] \quad (2)$$

となった。ここで  $u_0$  は不純物を入れていない場合のスピン・パイエルス状態における

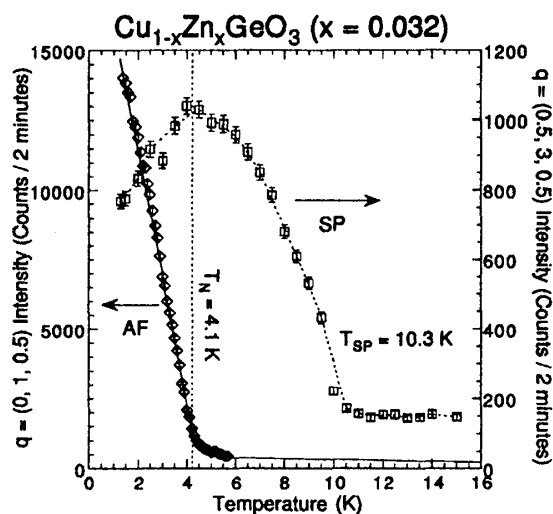


図 1: dimerization による超格子ピークと反強磁性磁気ブラッグピークの温度依存性。文献 [25] より。

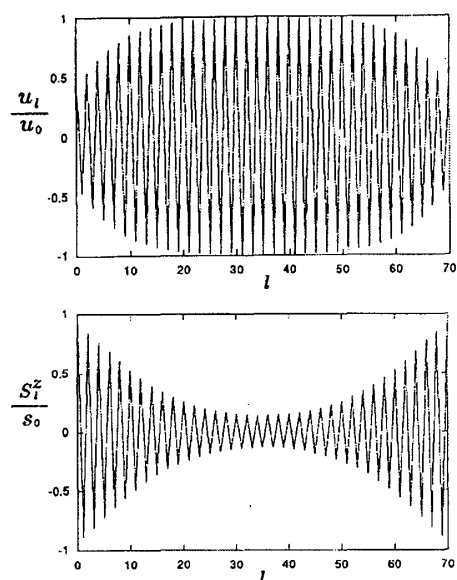


図 2: 福山らにより提唱された、不純物置換  $\text{CuGeO}_3$  の  $T = 0 \text{ K}$  における dimerization の大きさ (上図) とスピン (下図) の空間分布。文献 [27] より。

dimerization の大きさ、 $\xi$  はスピン・パイエルス系のソリトン励起の幅、 $s_0$  は量子揺らぎによる磁気モーメントの減少を表す因子である。図 2 が式 (1), (2) をプロットしたもので各々の包絡線は Jacobi の楕円関数となっている。不純物は  $l = 0$  と  $l = 70$  にあるとしている。不純物近傍ではスピンが大きく生き返り dimerization が抑制されているのに対し、不純物から離れるに従いスピンは抑制され dimerization は復活している様子が分かる。また  $u_l$  と  $S_l^z$  とはともに  $(-1)^l$  の周期は保っており、すなわち dimerization と staggered moment とが長距離相関をもって共存していることが分かる。彼らのモデルは、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  および  $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$  の  $\mu\text{SR}$  の実験結果 [28] と矛盾しないことが現在では分かっている。

以上見てきたように、 $\text{CuGeO}_3$  はスピン・パイエルス系を実験的研究する上で、不純物添加と結晶作製が容易であり有利であるというだけでなく、“不純物誘起反強磁性相”を持つ、という興味深い物質であることが分かる。 $\text{CuGeO}_3$  が一次元スピン系としてはいわば劣等生であり、比較的大きな鎖間相互作用を持っているわけだが、そのためにほとんど予想されていなかったような、全く新しい物理現象の存在を我々に教えてくれるところとなった。この物質は、帯磁率曲線が Bonner-Fisher 曲線でフィット出来ないこと、典型的スピン・パイエルス物質では観測されるはずのソフトフォノンが観測されていないこと、圧力下での転移温度とエネルギーギャップなどの関係が典型的スピン・パイエルス系の理論である Cross-Fisher の関係式と矛盾すること、などなど、スピン・パイエルス物質としての劣等生ぶりもなかなかのものである。解明されつつあるものもあるが、まだまだこれから新しい物理現象につながるような事実もある。そこで、本節では我々が重点的に研究

してきた不純物誘起反強磁性相について現在までに知られていることをレビューする。

## 2.1 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ の極めて不純物濃度の薄い領域における反強磁性相

反強磁性長距離秩序と dimerization の共存する状態は、果たしてどの程度低濃度の不純物まで存在するのであろうか。この状態が存在する臨界温度が存在するのか、あるいは純粋な  $\text{CuGeO}_3$  (もっとも、意図して不純物を添加しなくても欠陥は存在するであろうから、純粋か否かという判定も難しいが) でも低温になれば反強磁性秩序を持つのであろうか。このような観点から、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  の  $x \rightarrow 0$ 、従って極低温での振る舞いが間部らによって行われた [29]。

試料は floating zone (FZ) 法により作製した。不純物濃度は誘導結合高周波プラズマ発光分析 (ICP-AES) を用いた。試料の冷却には  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  希釈冷凍機 (最低温度 20 mK) 及び核断熱消磁冷却装置 (最低温度 10 mK 以下) を組み合わせた装置が用いられた。

図 3 は  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  ( $x < 5 \times 10^{-3}$ ) の様々な不純物濃度試料の交流帯磁率測定の結果である。磁場は磁化容易軸方向である  $c$  軸に印加している。いずれの試料についても 14 K 近傍でスピン・パイエルズ転移による帯磁率の落ち込みが観測され、またより低温では Zn 置換により生じたスピン ( $S = 1/2$ ) によるキュリー項が観測されている。このキュリー項から不純物量を見積もったところ、ICP-AES による組成分析の結果と誤差 20% 程度で一致した。さらに低温で、全ての不純物置換試料において反強磁性転移が観測されている。純粋試料についても格子欠陥や微量な不純物により生じたスピンによるキュリー項が観測されている。この結果から純粋試料における実効的な不純物濃度を見積もったところ  $x = 2.3(2) \times 10^{-4}$  であった。12 mK 近傍で帯磁率の飽和が観測されているが、これには二つの可能性が考えられる。一つには、試料が実際には 12 mK までは冷えていないことが考えられる。もう一つは、実際に帯磁率は 12 mK で飽和していることが考えられる。この場合 12 mK より低温で反強磁性転移が存在していることが示唆される。確実に言える事は、12 mK 以上では反強磁性転移は存在しないことである。

図 4 はスピン・パイエルズ転移温度 ( $T_{\text{SP}}$ ) と反強磁性転移温度 ( $T_{\text{N}}$ ) を不純物濃度  $x$  に対してプロットした組成-温度 ( $T-x$ ) 相図である [29]。不純物量増加に伴う  $T_{\text{SP}}$  の減少と、 $T_{\text{N}}$  の増加して行く様子がみられる。微量な不純物濃度  $x = 1.12(2) \times 10^{-3}$  の試料で反強磁性転移が  $T_{\text{N}} = 0.0285$  K においても反強磁性相転移がはっきりと観測されている (図 3 参照)。低濃度領域で

$$T_{\text{N}} = A \exp[-B/x] \quad (3)$$

という実験式を使って表すことが可能であった。図中の実線は、 $A = 2.3$  K、 $B = 5.7 \times 10^{-3}$  とした場合の (3) 式を表していて、低濃度領域では良い近似であることが分かる。また実効的な不純物濃度が  $x = 2.3(2) \times 10^{-4}$  である純粋試料において、12 mK 以上においては  $T_{\text{N}}$  が観測されていないことも矛盾しない。以上より、 $\text{CuGeO}_3$  においてはごく微量の非磁性不純物で Cu を置換することにより不純物誘起反強磁性相が出現し、式 (3) の依

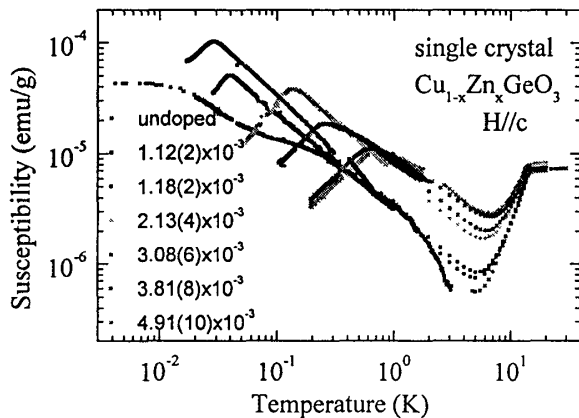


図 3:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  ( $x < 5 \times 10^{-3}$ ) の交流帯磁率測定。磁場は磁化容易軸の  $c$  方向に印加。文献 [29] より。

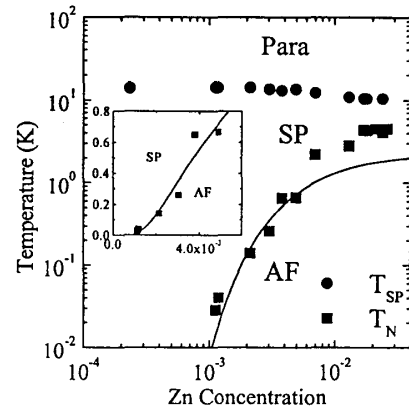


図 4:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  の組成-温度相図。文献 [29] より。

存性が示すように、この現象には臨界濃度は存在しないことが分かった。

## 2.2 不純物誘起反強磁性相における一次相転移

低濃度領域における反強磁性相については、今まで述べたようなスピン・パイエルスの格子歪みを伴った新しいタイプの反強磁性相であることが分かった。ところが、 $T-x$  相図の高濃度領域においては、問題が残っていた。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  の笹子ら [24]、Martin ら [25] による中性子回折実験によれば  $x \sim 0.04$  程度まで dimerization による超格子ピークが観測されているのに対し、帯磁率測定ではスピン・パイエルス転移に伴う落ち込みがより低濃度で観測されなくなる。 $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$  については帯磁率測定による  $T-x$  相図だけに注目してみても、日本のグループとヨーロッパのグループとで大きな食い違いがあった。最近益田らが  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  についてスピン・パイエルス相が消失していく様子に注目し、比較的高濃度までの詳細な  $T-x$  相図の研究を行った結果、不純物誘起反強磁性相には高濃度側と低濃度側とで異なる二つの相が存在し、それらの相間には一次相転移が存在することが明らかになった [30]。またこれにより、中性子回折と帯磁率測定との間の食い違いについても一応の解決をみた。そこで本節では  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の反強磁性相における組成的一次相転移について述べよう。

従来  $\text{CuGeO}_3$  の置換効果では非磁性不純物としては Zn を用いることが多かった。初期の段階で Mg を用いたこともあったが焼結体を作製したところ Mg が均一に分布しないことが判明したため、しばらくは用いなかった。しかし FZ 法によって単結晶作製を行うと、事情が異なることが明らかになり、Mg を不純物とする研究が復活し、その結果ここに述べるような現象が見出されることになった [30]。

図 5 は、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  と  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  の単結晶のスケッチと ICP-AES 法による

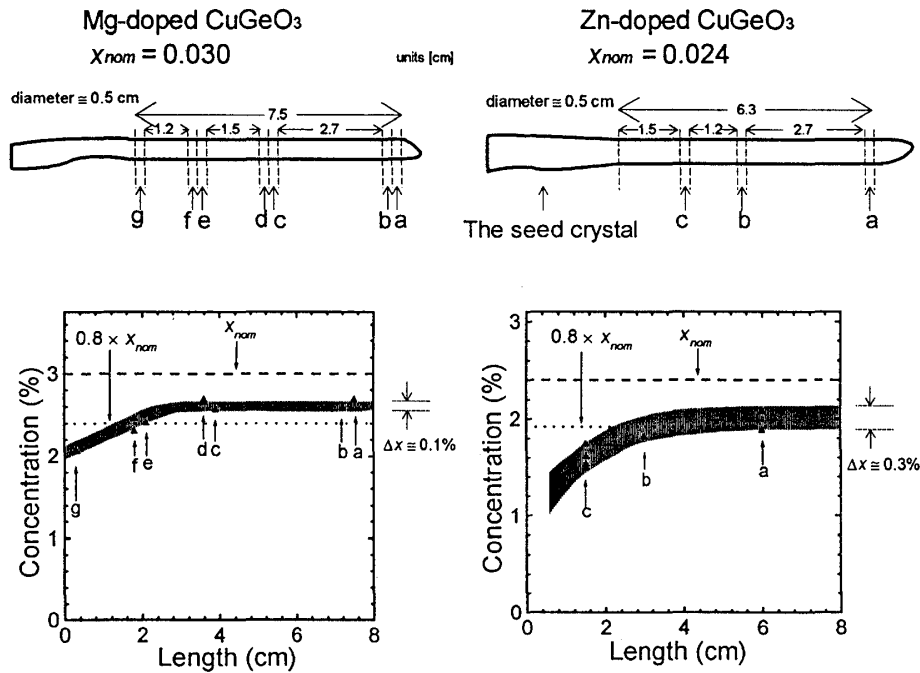


図 5: 単結晶試料の ICP-AES による組成分析結果。文献 [31] より。

組成分析の結果である [31]。Cu<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>GeO<sub>3</sub>の方が Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>GeO<sub>3</sub>よりも濃度の誤差が少なく高品質の不純物置換試料が作製可能であることが分かる。また濃度が飽和するまでに必要な結晶の長さも短くてすむので結晶作製が Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>GeO<sub>3</sub>よりも容易であることもわかる。これらより、詳細な  $T-x$  相図の研究や、特に大きな結晶を必要とする中性子散乱実験では Cu<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>GeO<sub>3</sub>が必要不可欠になるわけである。また、Cu<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>GeO<sub>3</sub>の場合、 $x \sim 0.12$  程度の高濃度試料が作製可能であることも分かっている。

Cu<sub>0.959</sub>Mg<sub>0.041</sub>GeO<sub>3</sub>の低温での帯磁率の磁場に対する異方性を測定したところ、MgでCuを置換した場合も、Znの場合と同様  $c$  軸方向を磁化容易軸とするように反強磁性相が低温で発現することが分かった。図 6(a) に磁場を  $c$  方向にかけた場合の  $2\text{ K} < T < 20\text{ K}$  における帯磁率 ( $\chi_c(T)$ ) を、また図 6(b)~(e) では  $T_N$  近傍での  $\chi_c(T)$  を示す [30]。図 6(a) から、 $x \leq 0.023$  については高温側でスピン・パイエルズ転移による帯磁率の落ち込みが観測されているが、 $x > 0.023$  の試料では観測されていないことが分かる。低温側に注目すると、図 6(b)~(e) から  $x = 0.023$  以外の試料については  $T_N$  でのピークは鋭いのに対して、 $x = 0.023$  の試料についてのみブロードになっている。転移温度  $T_{SP}$ ,  $T_N$  は、転移前後でのデータを直線でフィットし、その交点で決定している。ただし、 $x = 0.023$  のデータについては、ピークがブロードになっているために図 6(c) の実線のような3本の直線の交点から二つの転移温度  $T_{N1}, T_{N2}$  を定義した。

これら多くの不純物濃度試料に対する帯磁率測定より定めた  $T_{SP}$ ,  $T_N$  を不純物濃度に対してプロットした温度-組成 ( $T-x$ ) 相図が図 7(a) である。不純物濃度の増加に伴い、 $T_N$



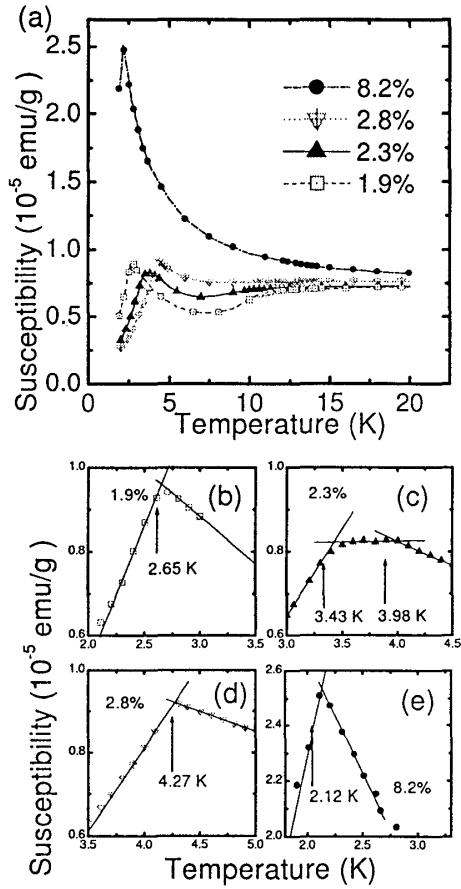


図 6:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の帯磁率測定。磁場は磁化容易軸の  $c$  方向に印加。文献 [30] より。

が徐々に高くなっていくが、 $x \sim 0.023$  において 3.4 K から 4.0 K へ急激な増加が観測される。そこでこの濃度を以下では  $x_c$  と定義する。 $x_c < x \lesssim 0.04$  では  $T_N$  はプラトーを持ち  $x \gtrsim 0.04$  では  $T_N$  は滑らかに減少することがわかる。また  $x = 0.089$  の高濃度試料についても測定を行ったが、1.9 K (我々の用いた SQUID 磁束計の低温側限界) 以上では反強磁性転移は観測されなかった。 $T_{SP}$  については不純物増加に伴い単調に減少し、 $x \sim x_c$  で  $T_{SP} \sim 10$  K 程度に達する。 $x > x_c$  においては帯磁率測定においてはスピン・パイエルズ転移は観測されない。

図 7(a) において、 $x = x_c$  において  $T_N$  の跳びとも思われるような急激な増加が観測されていることから、 $\text{CuGeO}_3$  の不純物誘起反強磁性相は  $x < x_c$  と  $x > x_c$  とで本質的に異なる相に属しており、これら二相間には組成的な一次相転移が存在することが予想される。さらに  $x_c < x$  でスピン・パイエルズ転移が観測されないことから dimerization は存在せず、格子は uniform であることが予想される。実際、文献 [30] の時点で行われていた  $x \sim 0.04$  の試料での中性子回折実験 [32] では 1.3 K まで dimerization による超格子ピークは観測されなかった。またこの高濃度側の相は、古典的な反強磁性相、すなわち  $\text{Cu}^{2+}$  イオン上のスピ

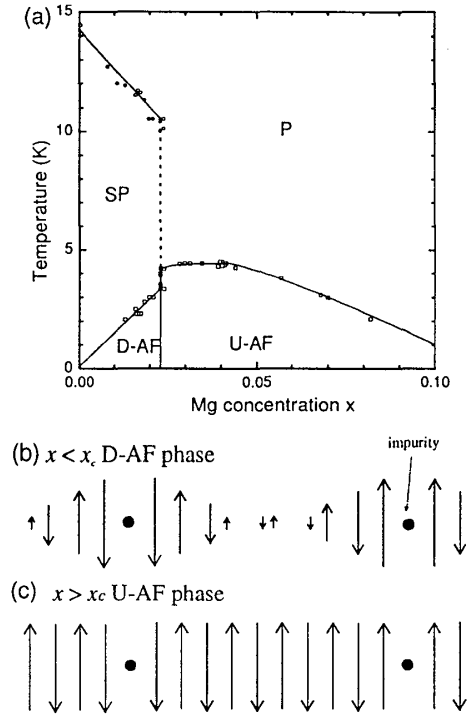


図 7: (a)  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の温度-組成相図。文献 [30] より。(b),(c) D-AF, U-AF 相のスピンの空間分布 (概念図)。

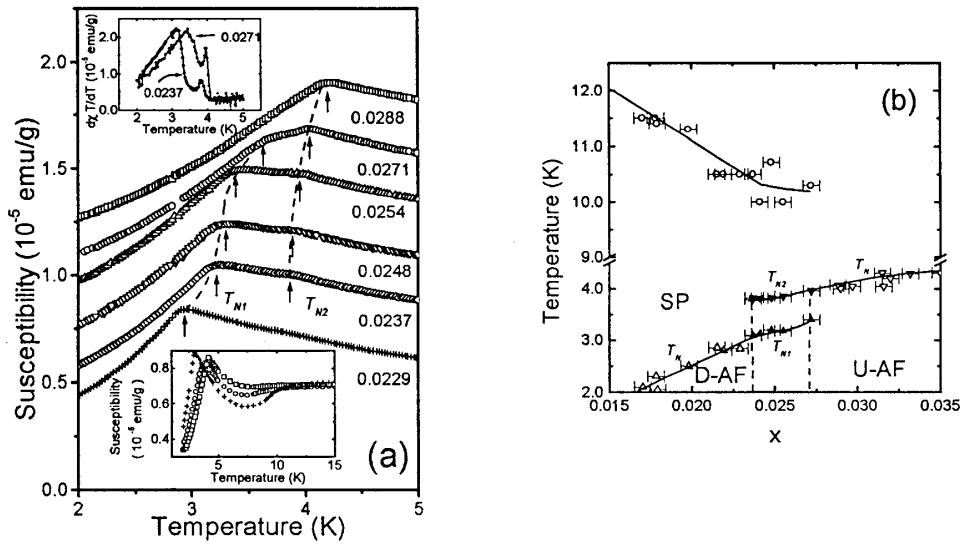


図 8: (a)  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の  $x_c$  近傍試料の  $T_N$  付近における帯磁率。  $0.0237 \lesssim x \lesssim 0.0271$  においてダブルピークが観測されている。左上の挿入図は  $\partial(\chi_{\parallel}T)/\partial T$  で、二つのピークから  $T_N$  を決定した。下側挿入図は広い温度域の帯磁率で  $x = 0.0288$  の試料においては SP 転移による帯磁率の落ち込みは観測されていない。(b)  $x_c$  近傍の詳細な温度-組成相図。文献 [31] より。

ンのスタaggerド磁化は空間的な不均一は存在せず、uniform であることが予想される (図 7(c))。以上から高濃度側の反強磁性相を U-AF (uniform-antiferromagnetic) 相と定義した。また  $x = 0.017$  について中性子回折では、 $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$  [20] や  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  [24, 25] の低濃度試料と同様、超格子ピークが観測された。したがって、低濃度側はスピン・パイエルズ秩序変数と反強磁性長距離秩序変数を同時に持っている一つの相 (図 7(b)) であることが予想され、これを D-AF (dimerized-antiferromagnetic) 相と定義した。つまり、 $\text{CuGeO}_3$  の不純物誘起反強磁性相はこれら二つの本質的に異なる相からなり、二つの相間には一次相転移が存在することが分かった。

この組成的一次相転移の存在は、さらに詳細な帯磁率測定 [31]、中性子回折 [32, 33, 34, 35]、シンクロトロン X 線回折 [36, 31, 37]、熱伝導率測定 [38] によっても研究され、その存在が支持されている。臨界濃度試料における  $T_N$  の急激な変化を調べるため、 $x_c$  近傍試料の  $T_N$  付近の帯磁率測定を、温度間隔を 0.025 K として詳細に行った (図 8(a)) [31]。  $x = 0.0237, 0.0248, 0.0254, 0.0271$  の試料においては明確にダブルピークが観測されているのに対し、 $x = 0.0229, 0.0288$  の試料についてはピークは一つしか観測されていない。また広い温度域での帯磁率を示した下側挿入図から、 $x \leq 0.0271$  においては 10 K 近傍でカスプが存在するのに対し、 $x = 0.0288$  においては存在しない。このことからスピン・パイエルズ転移は  $x \lesssim 0.0271$  においては存在し、 $x \gtrsim 0.0288$  で消失することが分かる。以下で、ダブルピークが観測され始める濃度を  $x_{c1}$ 、再びシングルピークが観測され、スピン・パイエルズ転移が消失する濃度を  $x_{c2}$  と定義する。我々は  $x_{c1} = 0.0237$ ,  $x_{c2} = 0.0271$  を得た。これら二つを特に区別する必要の無い場合は今までどおり単に  $x_c$  と表記する。 $T_{\text{SP}}$

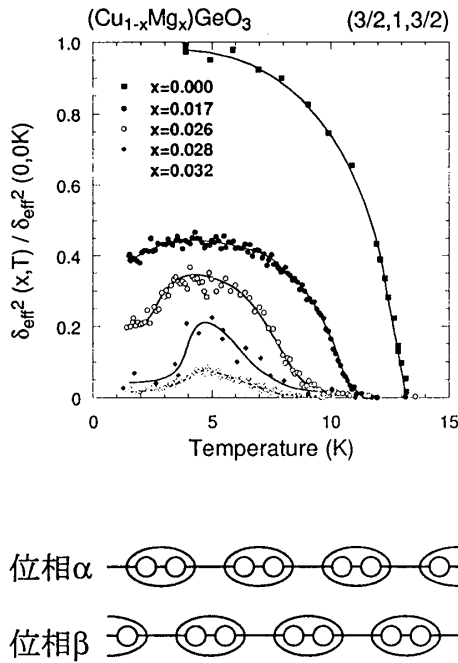


図 9: (上図) $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の超格子ピークの温度依存性。文献 [34] より。(下図)dimerization の二つの位相。

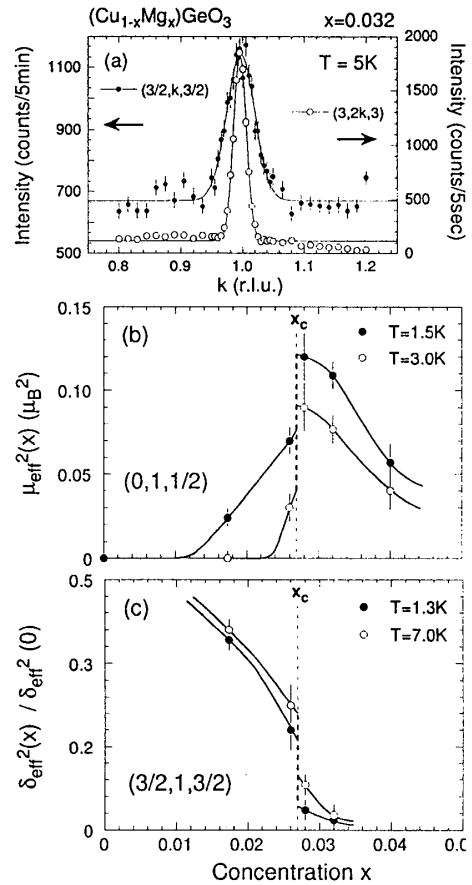


図 10: (a)  $x = 0.032$  の試料における  $(3/2, k, 3/2)$  の超格子ピーク。白丸は測定分解能を示すために載せた  $(3, 2k, 3)$  のブラッグピーク。超格子ピークの線幅は明らかに分解能より広がっている。(b)  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の有効磁気モーメントの自乗。(c)  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の格子ひずみの自乗。文献 [34] より。

の決定については以前と同様、転移前後でのデータを直線フィットし、その交点を転移温度とし、 $T_{N1}$  については Fisher の方法 [39] に従い、 $\partial(\chi_{\parallel}T)/\partial T$  の極大となる温度を用いた。二つの極大がある  $0.0237 \lesssim x \lesssim 0.0271$  の試料については、低温側を  $T_{N1}$ 、高温側を  $T_{N2}$  と定義した (図 8(a) の左上挿入図)。ピークが一つのものについては従来のように  $T_N$  と定義する。このようにして得られた  $T-x$  相図を図 8(b) に示した。文献 [30] では組成的相転移が一次的であることの根拠が、 $x = 0.023$  の試料で  $T_N$  のピークがブロードであったことと SP 相の消失であった。詳細な帯磁率測定の結果、このブロードなピークは実はダブルピークであり、 $x < x_{c1}$  における  $T_N$  は  $x = x_{c1}$  において  $T_{N1}$  と、また、 $x > x_{c2}$  における  $T_N$  は  $x = x_{c2}$  において  $T_{N2}$  と滑らかに接続することが分かる。従って  $T_{N1}$ 、 $T_{N2}$  はそれぞれ D-AF、U-AF 相への転移温度であることが分かる。このことから  $x_{c1} \lesssim x \lesssim x_{c2}$  の試料において D-AF、U-AF 相の相分離がおこっていることが示唆される。これらの結果は組成的相転移が一次的であることを強く支持するものである。またダブルピークを示す試料が、濃度の誤差 0.1% (図 5) 以上に広い範囲に存在している。これは、一般に一次相転移に見られる過冷却のような準安定状態によるものと思われる。

スピン・パイエルズ転移による帯磁率のカスプは、スピン・パイエルズギャップによるものであり、これまでに主張してきた  $x > x_c$  においてスピン・パイエルズ相の消失、とは正確にはスピン・パイエルズギャップの消失のことである。 $x > x_c$  における格子系の様子を調べるために中性子回折実験が中尾らにより行われた [33, 34]。図 9(上図) は  $(3/2, 1, 3/2)$  の超格子ピークの温度依存性である。スピン・パイエルズ転移に伴う格子の dimerization により、たとえば  $x = 0$  の試料では 14 K 以下で超格子ピークが立ち上がっていく様子が観測されている。また置換試料においては低温で反強磁性転移が生じるとともにピーク強度が抑制されていることが分かる。帯磁率測定からは  $x > x_{c2} \sim 0.027$  ではスピン・パイエルズギャップは確認されなかったが、中性子回折から臨界濃度以上の  $x = 0.028, 0.032$  の試料においても dimerization が存在することが明らかになった。しかし、 $x = 0.032$  の超格子ピークプロファイルを示した図 10(a) から分かるように、ピークの線幅は分解能より広がっていることが分かる。このことは dimerization の相関が短距離であることを意味している。図 9(下図) に示すようにペアの組み方によって dimerization には二種類の位相 ( $\pi$  異なる)  $(\alpha, \beta)$  を持つことが可能であるが、 $\text{CuGeO}_3$  の純粋試料においては相関長は無量大、すなわちどちらか片方の位相のみが実現していると考えられる。一方  $x > x_c$  の試料においてはスピン・パイエルズギャップが消失するとともに、格子系においては dimerization は  $\alpha, \beta$  の二つの位相が混在し、短距離秩序のみが存在すると考えてよいことが分かった。図 9(上図) において  $x < x_c$  の試料 ( $x = 0.017, 0.026$ ) では超格子ピーク強度が最低温で有限にとどまっているのに対し、 $x > x_c$  の試料 ( $x = 0.028, 0.032$ ) においてはゼロに向かっていることが分かる。このことは絶対零度においては、 $x > x_c$  で短距離秩序も含め格子歪みは消失していることを示唆している。図 10(b), (c) は磁気ブラッグピーク及び格子の超格子ピークの強度から見積もった有効磁気モーメント ( $\mu_{\text{eff}}$ ) の自乗及び格子歪みの大きさ ( $\delta_{\text{eff}}$ ) の自乗の濃度依存性である。 $\mu_{\text{eff}}^2(x)$ 、 $\delta_{\text{eff}}^2(x)/\delta_{\text{eff}}^2(0)$  とともに  $x_c$  で急激に変化していることが分かる。この傾向は低温でより顕著である。図 10(c) から磁化測定により提案された D-AF、U-AF 間の組成的相転移の存在が支持される。また図 10(b) から D-AF 相では強い量子揺らぎのためにスピンの大きさは抑制されているのに対し、U-AF 相においては古典的な反強磁性状態に近く、 $x_c$  の付近でスピンのモーメントは大きく復活していることが分かる。

中性子回折によって  $x > x_c$  において格子の dimerization は急激に抑制され、かつその相関は短距離であることが分かった。そこで  $x \sim x_c$  における dimerization の相関を調べるため、分解能の優れた X 線回折を  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  に対して行った [31]。図 11 の挿入図は  $x = 0.021, 0.026$  の試料における  $(1.5, 1, 1.5)$  の longitudinal scan のピークプロファイルである。 $x = 0.021$  の線幅は X 線の分解能以下であったが、 $x = 0.026$  の線幅は明らかに広がっていることが分かる。図 11 は 4 K におけるピークプロファイルに deconvolution を施して見積もった dimerization の逆相関長である。斜線の領域は帯磁率で反強磁性転移のダブルピークが観測された領域で左端が  $x_{c1}$ 、右端が  $x_{c2}$  に対応している。 $x \lesssim x_{c1}$  では dimerization は長距離秩序であり、 $x \sim x_{c1}$  で相関は有限になり  $x > x_{c2}$  で急激に短くなっ

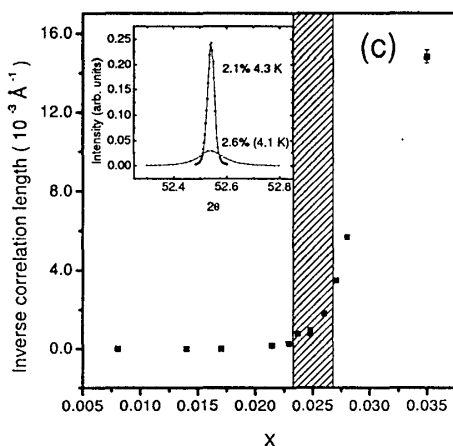


図 11:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の逆相関長。挿入図は  $x = 0.021, 0.026$  の試料における (1.5, 1, 1.5) の longitudinal scan のピークプロファイル。文献 [31] より。

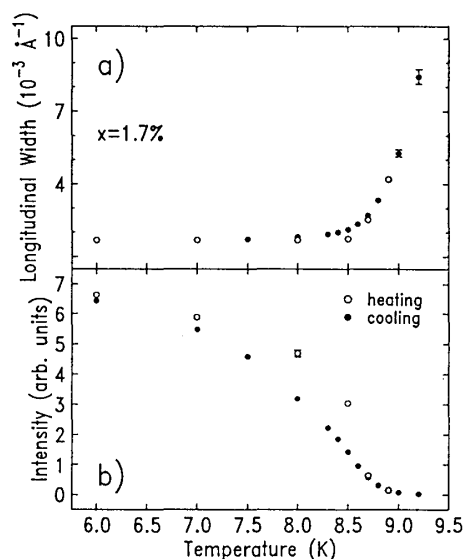


図 12:  $\text{Cu}_{0.983}\text{Mg}_{0.017}\text{GeO}_3$  試料の longitudinal scan の (a) 線幅及び (b) ピーク強度の温度依存性。(a) において deconvolution はほどこされていない。文献 [36] より。

ていくことが分かる。このことから格子系においても磁気系で観測された組成的な相境界が存在することが明確となった。図 12 は  $x = 0.017$  の試料の線幅及びピーク強度の温度依存性である [36]。ピーク強度は 9.0 K あたりから立ち上がっているのに対し、線幅は 9.0 K ではまだ装置分解能に達していない。温度低下とともに徐々に長くなり、装置分解能に達するのは 8.0 K 以下であることが分かる。そこで、X 線回折で逆相関長が装置分解能に達した温度で dimerization の相関が長距離になったとみなし、この温度を  $T'_{\text{SP}}$  と定義した。装置分解能は逆数をとれば 5000 Å 程度であり、不純物間距離より充分長いので、 $T'_{\text{SP}}$  で dimerization が長距離秩序であると考えるのは妥当であろう。ピーク強度の立ち上がる温度は 9.0 K だが、X 線回折は装置分解能がきわめて高いので積分強度にすれば立ち上がりの温度はずっと高温側にシフトするはずである。実際、図 9(b) から、中性子回折のピーク強度は 11 K 程度から立ち上がっている。中性子回折の装置分解能は  $0.002 \text{ Å}^{-1}$  程度と、X 線回折より広いのでピーク強度が事実上の積分強度となっているわけである。dimerization がはじまる温度と、その相関が長距離になる温度との間には大きな隔たりがあることが分かる。そこで以下では  $T < T'_{\text{SP}}$  をスピン・パイエルズ長距離秩序相 (SP-LRO)、 $T'_{\text{SP}} < T < T_{\text{SP}}$  をスピン・パイエルズ短距離秩序相 (SP-SRO) とよぶことにする。帯磁率、中性子回折の超格子ピーク強度から求めた  $T_{\text{SP}}$ 、X 線回折による  $T'_{\text{SP}}$  および帯磁率による  $T_N$  を全てプロットした  $T-x$  相図を図 13 に示す。 $T'_{\text{SP}}$  が  $T_{\text{SP}}$  よりずっと低温であるのに対し、中性子回折のピーク強度と、帯磁率から決めた  $T_{\text{SP}}$  はほぼ一致している。中性子回折では装置分解能から、超格子ピークが観測可能になるためには dimerization の相関長が 500 Å 程

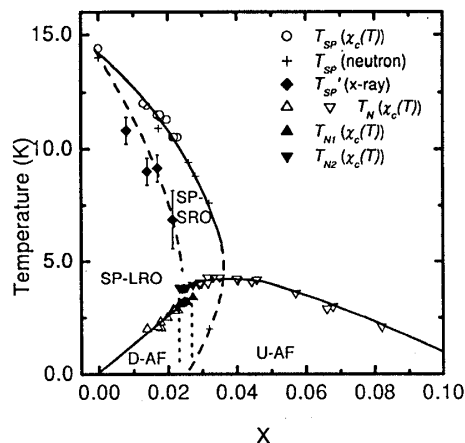


図 13:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の温度-組成相図。文献 [31] より。

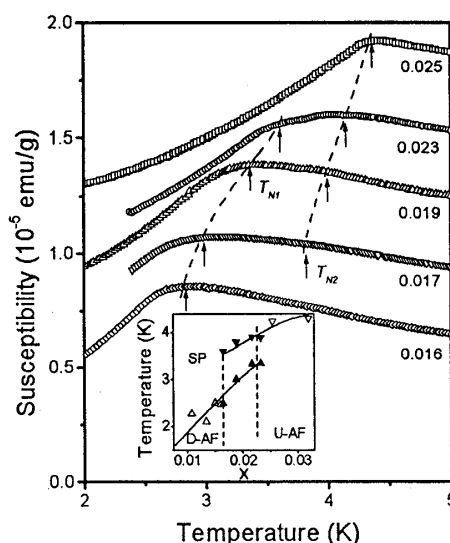


図 14:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  の反強磁性転移温度付近での帯磁率。挿入図は温度-組成相図。文献 [41] より。

度になることが必要である。実験結果は、相関長が無限大に発散していなくてもスピン・パイエルスギャップが開き、帯磁率の測定でも検出できることを示唆している。 $\text{CuGeO}_3$  の純粋試料と異なり  $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{GeO}_3$  の場合スピンの一次元鎖は不純物サイトで分断されている。 $T_{\text{SP}} > T > T'_{\text{SP}}$  においては dimerization の位相は不純物サイトでピン止めされていると考えられる。このような現象は  $\text{Cu}_{1-x}(\text{Zn}, \text{Ni})_x\text{GeO}_3$  の高磁場における非整合相における不純物と磁氣的ソリトンの間においても観測されている [40]。低温になると鎖間相互作用とスピン・格子相互作用とによって domain となって分断されている dimerization の位相が徐々にそろっていき、 $T'_{\text{SP}}$  において長距離秩序相が実現していると考えられる。そして、系の磁氣的性質を反映する帯磁率から提案された  $x \sim x_c$  における組成的相境界は、格子系においては dimerization の長距離秩序相の消失する境界に対応していることが分かった。

ここまでで  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  において組成的一次相転移が存在することを述べてきたが、この現象が不純物置換  $\text{CuGeO}_3$  の系に一般にみられるものなのかどうか、興味あるところである。そこで我々は  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  についても帯磁率測定を行い、 $T-x$  相図を作成した (図 14) [41]。幅広い濃度領域での相図はすでに多く報告されているので、スピン・パイエルス相が消失する濃度付近の試料について詳細な測定を行った。 $x = 0.017, 0.019, 0.023$  の試料については反強磁性転移温度でダブルピークが観測されているのに対し  $x = 0.016, 0.025$  の試料についてはシングルピークのみが観測されている。これは  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の場合と全く同様であり、挿入図に示した  $T-x$  相図も定性的には同じである。ダブルピーク構造が Mg 置換試料の場合に比べてあいまいなのは図 5 に示したように不純物分布の均一性が比較的悪いためであると考えられる。以上より Mg 置換試料に見られた組成的一次相転

移は非磁性不純物置換した場合に生じる一般的な現象であることが分かる。

### 3 新しいハルデン物質 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ と不純物誘起反強磁性相

以上で見てきたように  $S = 1/2$  のスピン・ギャップ状態を持つ無機スピンパイエルス物質  $\text{CuGeO}_3$  は不純物誘起反強磁性相を持ち、全く新しい物理現象であることが明らかになりつつある。ここで問題にするのは、これらの現象は  $S = 1/2$  のスピン・ギャップ状態を持つ物質に特有な現象か否かということである。

他の代表的な低次元スピン・ギャップ状態の一つにいわゆるハルデン状態がある [1]。ハルデン状態とは一次元鎖上に等間隔に並んだ  $S = 1$  (もっと一般的に言えば  $S = \text{整数}$ ) のスピンが反強磁性相互作用をしている系で見られる現象である。スピン ( $i$  番目のスピンを  $S_i$  と表そう) 間の相互作用が

$$\mathcal{H}_{\text{in-chain}} = J \sum_i S_i \cdot S_{i+1}, \quad J > 0, \quad (4)$$

と書かれる時に、基底状態は唯一で非磁性の一重項状態 (合成スピン  $S \equiv \sum_i S_i$  が  $S = 0$  の状態) であり、一番低い励起状態は三重項状態 ( $S = 1$ ) で磁性を持つが、基底状態と三重項状態の間にエネルギーギャップがあるため、低温になると磁性を次第に失う。 $\text{CuGeO}_3$  で現れるスピン・ギャップ状態は、温度を下げていった時に結晶格子が関与した相転移が起こり、スピン間の距離に alternation が起こるため生じるのに対し、ハルデンギャップ状態は結晶格子の変化を伴うことなしに、スピン・ギャップ状態が生じる。このような違いがあるにもかかわらず、スピン・ギャップが生じるという点では共通性を持っている。従ってハルデン系においても鎖間相互作用が比較的大きな物質については  $\text{CuGeO}_3$  同様不純物誘起反強磁性相が生じるのではないか、というのがこの研究の出発点であった。

#### 3.1 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の性質

ハルデン物質はすでにいくつか存在していることが報告され、また不純物効果の報告もある。しかしながら不純物によって反強磁性相が誘起されたという報告はなかった。したがってこの研究をはじめに当たってまず新しい (しかも不純物誘起反強磁性相が起こる可能性のある) ハルデン物質を見つけなければならなかった。第一に候補にのぼったのは  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  である。構造は後で説明するが、ここで主役を演じる可能性があるのはもちろん  $\text{Ni}^{2+}$  イオンであって、スピンは  $S = 1$  である。この物質は結果的には 6 K 以上ではハルデン物質としての特徴を示すものの 6 K 付近に秩序相への転移を示し、基底状態はハルデン状態ではないことが明らかになった [42]。このことは  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  ではスピン鎖の間の交換相互作用が強く、低温では秩序相が生じてしまっていると考えられる。したがって、もしも同じ構造でもっと鎖間の相互作用が小さい物質が見つければ、その基底状態はハルデン状態である可能性がある。また同時にそのような物質はたとえハルデン物質になったとしても、従来知られている物質に比べ鎖間の交換相互作用が強いであろうか

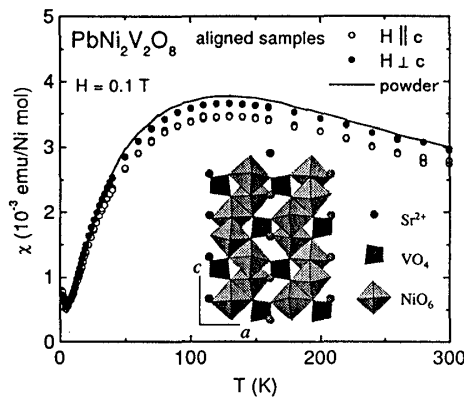


図 15:  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の帯磁率の温度依存性。文献 [11]。

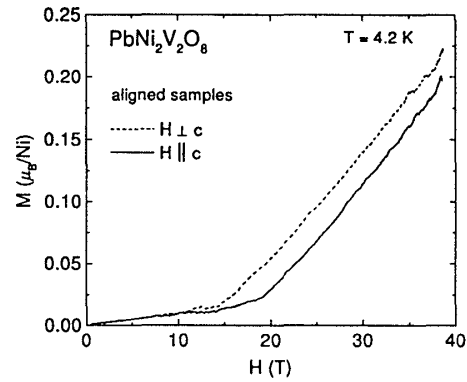


図 16:  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の磁化-磁場特性。文献 [11]。

ら、我々が探そうとしている“ハルデン物質における不純物誘起反強磁性相”(もしもそんな現象が存在するとすればの話だが)を見つける可能性があると考えられた。

以上のような可能性をもつ物質として合成されたのが  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  である。この物質に関しては、わずかにその存在を指摘するごく簡単な報告があるのみで、構造も同定されておらず、物質としても新物質といってよい。固相反応によって合成された  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  は  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の結晶構造 [43] と同型で空間群は正方晶の  $I4_1cd$  であることが明らかになった [11]。さらに格子定数は  $a = 12.249(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.354(2) \text{ \AA}$  であって、 $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の  $a = 12.1617 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.1617 \text{ \AA}$  [43] よりも大きい。従って鎖間相互作用は弱いであろうという希望を与えてくれるものであった。結晶構造は図 15 の挿入図に示されているが、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンは単純な直線鎖を形成するのではなく、螺旋を描いている。 $\text{Ni}$  螺旋鎖間には非磁性の  $\text{VO}_4$  と  $\text{Sr}^{2+}$  とが介在し、螺旋鎖間の相互作用が小さくなるようにしているとも、あるいは鎖間相互作用を左右しているとも言える。1 つの  $\text{Ni}^{2+}$  イオン鎖は、単位胞の中に螺旋の 4 つの段を持ち、また単位胞を右巻きと、左巻き螺旋鎖が各々 2 個、計 4 個貫いている。このため、隣り合う螺旋鎖間で最近接の  $\text{Ni}^{2+}$  イオン間の距離は、直線鎖と考えたときの鎖間の距離よりも近い。また一つの  $\text{Ni}^{2+}$  イオンから見た隣接する螺旋鎖中の最近接の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの数  $z$  は (4 個でなく) 2 個であって、 $c$  軸方向に  $c/4$  だけ高さが異なっていて、またその距離は約  $5.0 \text{ \AA}$  である (螺旋鎖内の最近接  $\text{Ni-Ni}$  間の距離は約  $2.8 \text{ \AA}$ )。これらの特徴ある構造が、 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  あるいは  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の物性を大きく左右しているものと思われる。

図 15 に示したのが  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の帯磁率の温度依存性である [11]。ほぼ等方的であって、低次元スピン系に特有な緩やかな山を持ち、低温になると、意図されない不純物による小さな寄与を除いてスピン帯磁率は 0 に向かって減少している。これはまさに、基底状態が非磁性の一重項でスピン・ギャップを持つ系であることを示唆している。さらに図 16 には磁化の磁場依存性を示した [11]。磁場が小さい場合には、基底状態がスピン一重項であることを反映して磁化は小さな値を示すが、ある値  $H_c$  を越えると磁化の変化が大きくな



る。これは励起状態である三重項状態が基底状態と交差して、磁性を示す新しい基底状態が実現するため、スピン・ギャップを有する系の特徴的な振舞である。ここには示さないが [11, 44] 中性子非弾性散乱によりスピン・ギャップが観測されたことをあわせて、我々は  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  がハルデン物質であることを結論した [11]。

次の問題である不純物誘起反強磁性相を述べる前に、純粋な  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  のハルデン状態をもう少し検討しよう。という意味は  $\text{CuGeO}_3$  では、 $b$  軸方向の鎖間の交換相互作用 (反強磁性的) が鎖内の交換相互作用 (当然反強磁性的) の  $1/10$  程度あり [13]、このことが不純物誘起反強磁性相の発現と密接に関係していると考えられ、また  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  と同じ結晶構造をしている  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の基底状態が秩序状態であることは、 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  もまた鎖間の交換相互作用が決して小さくない可能性を示唆しているからである。さてこの問題を考えるには、相互作用をもっと真面目に検討しなければならない。まず鎖内だけの相互作用として (4) を考えるのはもちろんであるが、各  $\text{Ni}^{2+}$  イオンのスピンは  $S_i = 1 > 1/2$  なのでその他に 1 イオン異方性として

$$\mathcal{H}_{\text{single-ion}} = D \sum_i (S_i^z)^2, \quad (5)$$

を考慮しなければならないであろう。ここで  $z$  方向は  $c$  軸に平行である。鎖間の交換相互作用としては、スピン・ギャップの異方性を的確に表すように、以下のように異方的な交換相互作用を採用しよう。

$$\mathcal{H}_{\text{inter-chain}} = J \sum_{i,i',k,k'} [J_{1,\parallel} S_{i,k}^z S_{i',k'}^z + J_{1,\perp} \{S_{i,k}^x S_{i',k'}^x + S_{i,k}^y S_{i',k'}^y\}]. \quad (6)$$

実験は単結晶試料が得られないため、粉末試料で行われ、したがってスピン励起の分散関係をそのまま求めることはできない。実験では波数  $Q$  の絶対値  $Q$  の関数としての散乱強度が得られるだけである。従って解析は相互作用 (4)-(6) 式を使って、chain-mean-field-RPA [45] 近似で実験にもっともよく合うパラメタを決定するという方法で行われた。実はほとんど同じ仮定にもとづく数値計算が坂井-高橋 [46] によって既に行われており、この近似における相図が求まっている。中性子散乱で得られた鎖間相互作用と 1 イオン異方性を坂井-高橋の相図の上に他の代表的なハルデン物質の値とともに描くと、図 17 のようになる [44]。ここで  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  および  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の鎖間相互作用は実は強磁性的 ( $J_1 < 0$ ) である。しかし前に書いたように鎖間の近接  $\text{Ni}^{2+}$  イオン間の位置は  $c/4$  ずれているので、同一平面上の  $\text{Ni}^{2+}$  イオン間の実効的な相互作用は反強磁性的となる。そのため図 17 の縦軸は絶対値をとり  $|zJ_1/J|$  となっている。このようにすると坂井-高橋の相図と対応しうることを注意しておこう。 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  も  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  もともに  $D < 0$  の領域 ( $c$  軸を容易軸とする反強磁性的な性質を持つ領域) にあり、容易軸 (この場合  $c$  軸) 形反強磁性相とハルデン相 (図 17 では spin-liquid 相と書かれている) の境界付近にあり、 $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  は丁度境界上<sup>3</sup>に位

<sup>3</sup>これは技術上の仮定に依存し、実際には僅かに反強磁性相の側に位置しているはずである。このことを図 17 では太線で表している。また  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  が D-M 相互作用の存在のため弱強磁性を示していることは [42] に書いたとおりである。

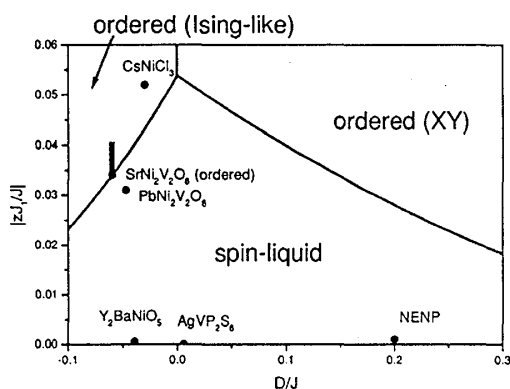


図 17:  $|zJ_1/J|$  と  $D/J$  の関係。実線は坂井-高橋 [46] による数値計算。 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  と  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  は [44]、 $\text{CsNiCl}_3$  は [47]、 $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  は [48]、 $\text{NENP}$  は [49]、 $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  は [50] から。文献 [44] より。

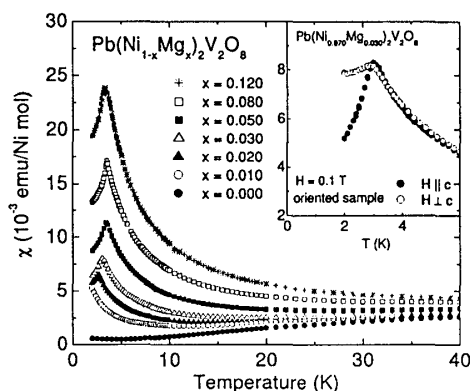


図 18:  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 0.120$ ) 粉末試料の帯磁率の温度変化。挿入図は  $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.970}\text{Mg}_{0.030})_2\text{V}_2\text{O}_8$  配向試料の帯磁率。文献 [11] より。

置し、一方  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  はハルデン相の側に位置していることが明らかになった。いずれにしても  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  はスピン・ギャップ状態であるが、反強磁性相に近い鎖間相互作用を持っているという意味で、 $\text{CuGeO}_3$  と似た状況になっていることがわかった。したがって、不純物誘起反強磁性相が発現する可能性が現実の問題になってきたわけである<sup>4</sup>。

### 3.2 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の不純物誘起反強磁性相

$\text{Mg}^{2+}$  イオンは非磁性つまり  $S = 0$  である。 $\text{Mg}^{2+}$  イオンは  $\text{Ni}^{2+}$  イオンに置換できるので、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  の結晶を作ると、 $\text{Ni}^{2+}$  イオン ( $S = 1$ ) で形成される(螺旋)鎖は分断され、有限鎖の集まりになる。理想的な一次元鎖の場合有限鎖の両端の付近に  $S = 1/2$  の現れることは理論的にも [51, 52] 実験的にも [53] よく知られている。このことは  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  で低濃度の場合に低温で帯磁率に Curie 項が現れることでも確かめられる(図 18 の  $x = 0.010$  のデータを見よ)。ところが図 18 で  $x = 0.20$  以上の濃度では帯磁率が低温で上昇するだけでなく、カスプを持ちそれ以下の温度では逆に減少することが明瞭に示された [11]。これは明らかに、何らかの秩序状態への転移である。相転移が確かに起こっていることは、他の測定方法からも明らかである。図 19 に  $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.970}\text{Mg}_{0.030})_2\text{V}_2\text{O}_8$  の比熱の測定結果を示す [54]。相転移に起因する比熱の異常が明らかに観測されている。次にこの相転移がどのような相転移であるかを調べよう。そのためには帯磁率の異方性を調べる必要があるが、試料が粉末であるため容易ではない。そのため 9 T の磁場中で粉末試料を樹脂で固めるという方法を用いて、 $c$  軸に配向した試料を作製し、帯磁率の異方性

<sup>4</sup> 現実には、これほどはつきりと純粋の  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の性質が分かってから、不純物誘起反強磁性相が見つかったわけではなく、むしろ不純物誘起反強磁性相の発見の方が先行していた。

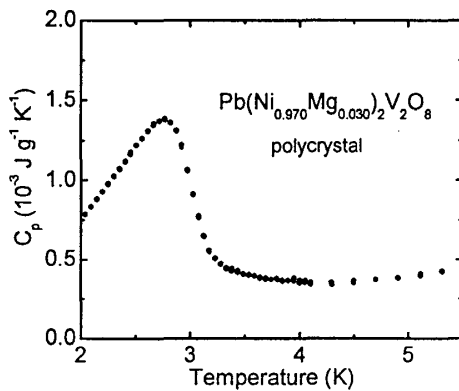


図 19:  $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.970}\text{Mg}_{0.030})_2\text{V}_2\text{O}_8$  の比熱測定。文献 [54] より。

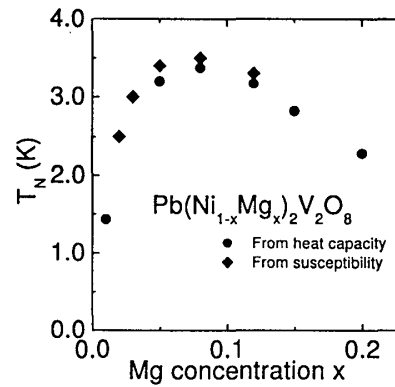


図 20:  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$  の  $T_N$ - $x$  関係。文献 [54] より。

を調べた。その結果を示したのが、図 18 の挿入図である。 $H \parallel c$  の場合は帯磁率は転移温度から低温側では 0 に向かって減少し (完全に 0 ではないが配向試料であることを考慮すると単結晶ではおそらく 0 に向かうであろうと想像される)、また  $H \perp c$  ではほぼ一定である。この振舞いは典型的な容易軸形 (この場合容易軸は  $c$  軸) の反強磁性相転移の性質であり、この相転移は反強磁性相への相転移であると結論した [11]。前にものべたようにハルデン状態に不純物により反強磁性相が誘起されることが観測されたのは、これが初めてである。

転移温度 ( $T_N$ ) の Mg 濃度依存性を描いたのが図 20 である。非常にわずかの Mg 濃度で  $T_N$  は急激に立ち上がり約 8% で最大値約 3.5 K をとって、さらに濃度が増大すると、 $T_N$  は減少する。この振舞いも  $\text{CuGeO}_3$  の不純物誘起反強磁性相の振舞いと共通の点があることに注意されたい。

さてこのように、ハルデン物質である  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  で初めて不純物誘起反強磁性相が見出された。この現象は低次元スピン・ギャップ系に不純物置換によって反強磁性相が生ずるという意味で、 $S = 1/2$  のスピン・パイエルス系  $\text{CuGeO}_3$ 、あるいはやはり  $S = 1/2$  の 2 本足スピン梯子系 (2-leg spin ladder)  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  [4] と共通の性質を示している。 $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  の ladder 間の相互作用の強さに関しては詳しい研究がないようなので、ここではこの物質を除外して、 $\text{CuGeO}_3$  と  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  を比較しよう。前にも書いたように  $\text{CuGeO}_3$  では鎖間の交換相互作用 ( $b$  軸方向が強い) は鎖内の交換相互作用に比べ約  $1/10$  であり [13] 二次元性がかなり強い。また  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  も鎖間の相互作用がかなり強く、ハルデン相と反強磁性相の境界付近のハルデン相側に位置していることを示した。このように低次元のスピン・ギャップ系で鎖間の相互作用の強い場合はスピンの大きさが  $S = 1/2$  であろうと  $S = 1$  の系であろうと、不純物誘起反強磁性相が生じる可能性があるというのが我々の結論である。

## 4 まとめ

本稿では  $\text{CuGeO}_3$  と  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  のスピン欠陥による不純物誘起反強磁性相についての解説をおこなった。 $\text{CuGeO}_3$  については詳細な研究がなされており、不純物誘起反強磁性相の発現に低濃度側に臨界濃度は存在しないこと、また比較的高濃度側で組成的一次相転移が存在することについて詳細な説明を行った。 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  についてはまだまだ残されている問題は多く、単結晶作製をはじめ多くの実験的研究を続行中である。

現在までにこれらスピン・パイエルス系、ハルデン系以外にも二本足梯子系の  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  において同様の現象が観測されている。スピン・ギャップ系には他にもダイマー系、スピン交替鎖系などがあるがこれらの系においても不純物誘起反強磁性相が存在する可能性があり、今後の研究の発展を待ちたい。

## 謝辞

ここに述べた研究の中で筆者達が関係した研究は、数多くの研究者の方々との共同研究に基づいています。またその中で中性子散乱の研究は日米科学協力事業「中性子散乱」を通して行われました。共同研究者の方々に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] F. D. M. Haldane, Phys. Lett. A **93** (1983), 464; Phys. Rev. Lett. **50** (1983), 1153.
- [2] Z. Honda, K. Katsumata, M. Hagiwara and M. Tokunaga, Phys. Rev. Lett. **60** (1999), 9272.
- [3] K. Mukai, N. Wada, J. B. Jamali, N. Achiwa, Y. Narumi, K. Kindo, T. Kobayashi, K. Amaya, Chem. Phys. Lett. **257** (1996), 538.
- [4] M. Azuma, Y. Fujishiro, M. Takano, M. Nohara and H. Takagi, Phys. Rev. B **55** (1997), R8658.
- [5] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N. V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C. P. Slichter, T. Goto and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 3168.
- [6] H. Manaka, I. Yamada and K. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997), 564.
- [7] A. Oosawa, M. Ishii and H. Tanaka, J. Phys. : Condens. Matter **11** (1999), 265.
- [8] M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70** (1993), 3651.
- [9]  $\text{CuGeO}_3$  における dimerization の形は少し複雑であったため、dimerization は容易には観測されず、一時は本当にスピン・パイエルス転移か否か疑問が持たれたようで

- あるが、一年余たって廣田達により中性子回折により転移温度以下での原子変位が求められ、最終的にスピン・パイエルズ転移であることが確認された。K. Hirota, D. E. Cox, J. E. Lorenzo, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, Y. Shibuya and I. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **73** (1994), 736.
- [10] M. Hase, I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura and H. Obara, Phys. Rev. Lett. **71** (1993), 4059.
- [11] Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura and P. Böni, Phys. Rev. Lett. **83** (1999), 632.
- [12] 数少ない有機スピン・パイエルズ物質の不純物効果の例としては向井らによる *p*-CyDOV が挙げられる [3].
- [13] M. Nishi, O. Fujita and A. Akimitsu, Phys. Rev. B **50** (1994), 6508.
- [14] S. B. Oseroff, S. W. Cheong, B. Aktas, M. F. Hundley, Z. Fisk and L. W. Rupp, Jr., Phys. Rev. Lett. **74** (1995), 1450.
- [15] M. Hase, N. Koide, K. Manabe, Y. Sasago, K. Uchinokura and A. Sawa, Physica B **215** (1995), 164.
- [16] M. Hase, K. Uchinokura, R. J. Birgeneau, K. Hirota and G. Shirane, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996), 1392.
- [17] J-G Lussier, S. M. Coad, D. F. McMorro and D. McK Paul, J. Phys: Condens. Matt. **7** (1995), L325.
- [18] N. Koide, Y. Sasago, T. Masuda and K. Uchinokura, Czech. J. Phys. **46**(S2) (1996), 1981.
- [19] N. Koide, Y. Uchiyama, H. Hayashi, T. Masuda, Y. Sasago, K. Uchinokura, K. Manabe and H. Ishimoto, cond-mat/9805095.
- [20] L. P. Regnault, J. P. Renard, G. Dhalenne and A. Revcolevschi, Europhys. Lett. **32** (1995), 579.
- [21] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura and M. Tokunaga, N. Miura and H. Obara, Phys. Rev. B **48** (1993), 9616.
- [22] M. Hase, I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, M. Tokunaga, N. Miura, G. Kido, T. Hamamoto and H. Obara, Physica B **201** (1994), 167.
- [23] 論文 [20] の著者たちは実験事実の解釈にあたって、 $T_N$  以下の状態を、スピン・パイエルズ相と反強磁性相の相分離した状態の可能性が高いと考えたようである。

- [24] Y. Sasago, N. Koide, K. Uchinokura, M. C. Martin, M. Hase, K. Hirota and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **54** (1996), R6835.
- [25] M. C. Martin, M. Hase, K. Hirota, G. Shirane, Y. Sasago, N. Koide and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 3173.
- [26] S. Coad, O. Petrenko, D. McK. Paul, B. Fåk, J-G. Lussier and D. F. McMorrow, *Physica B* **239** (1997) 350.
- [27] H. Fukuyama, T. Tanimoto and M. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, (1996) 1182.
- [28] K. M. Kojima, Y. Fudamoto, K. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, M. Hase, Y. Sasago, K. Uchinokura, Y. Ajiro, A. Revcolevschi, and J.-P. Renard, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 503.
- [29] K. Manabe, H. Ishimoto, N. Koide, Y. Sasago and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **58** (1998), R575.
- [30] T. Masuda, A. Fujioka, Y. Uchiyama, I. Tsukada and K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 4566.
- [31] T. Masuda, I. Tsukada, K. Uchinokura, Y. Wang, V. Kiryukhin and R. Birgeneau, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 4103.
- [32] H. Nakao, M. Nishi, Y. Fujii, K. Hirota, T. Masuda, K. Uchinokura and G. Shirane, *物理学会概要集* **53**, Issue 1, Part 3 (1998) 472. また [33, 34] 参照.
- [33] H. Nakao, M. Nishi, Y. Fujii, T. Masuda, I. Tsukada, K. Uchinokura, K. Hirota and G. Shirane, *J. Phys. Chem. Solids* **60** (1999), 1117.
- [34] H. Nakao, M. Nishi, Y. Fujii, T. Masuda, I. Tsukada, K. Uchinokura, K. Hirota and G. Shirane, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999), 3662.
- [35] M. Nishi, H. Nakao, Y. Fujii, T. Masuda, K. Uchinokura and G. Shirane, *J. Phys. Soc. Jpn.* (in press), cond-mat/0002429.
- [36] Y. J. Wang, V. Kiryukhin, R. Birgeneau, T. Masuda, I. Tsukada and K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 1676.
- [37] V. Kiryukhin, Y. J. Wang, S. C. LaMarra, R. Birgeneau, T. Masuda, I. Tsukada and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 9527.
- [38] J. Takeya, I. Tsukada, Y. Ando, T. Masuda and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 14700.

- [39] M. E. Fisher, *Philos. Mag.* **7** (1962), 1731.
- [40] V. Kiryukhin, B. Keimer, J. P. Hill, S. M. Coad, and D. McK. Paul, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 7269.
- [41] T. Masuda, and K. Uchinokura, *Physica B* **284** (2000), 1637.
- [42]  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の秩序状態は、基本的には反強磁性相であるが、Dzyaloshinskii-Moriya(D-M) 相互作用の存在のため、モーメントの canting が生じ、弱強磁性になっているものと思われる。
- [43] R. Wichmann and Hk. Müller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.* **23** (1986), 1.
- [44] A. Zheludev, T. Masuda, I. Tsukada, Y. Uchiyama, K. Uchinokura, P. Böni and S.-H. Lee, *Phys. Rev. B*, **62** (2000), 8921.
- [45] 初期の chain mean-field 理論の代表的な論文としては以下のものがある [D. J. Scalapino, Y. Imry and P. Pincus, *Phys. Rev. B* **11** (1975), 2042.]。
- [46] T. Sakai and M. Takahashi, *Phys. Rev. B* **42** (1990), 4537.
- [47] R. M. Morra, W. J. L. Buyers, R. L. Armstrong, and K. Hirakawa, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 543.
- [48] G. Xu, J. F. DiTusa, T. Ito, K. Oka, H. Takagi, C. Broholm and G. Aeppli, *Phys. Rev. B* **54** (1996), R6827.
- [49] L. P. Regnault, I. Zaliznyak, J. P. Renard and C. Vettier, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 9174.
- [50] H. Mutka, C. Payen, P. Molinié, J. L. Soubeyroux, P. Colombet and A. D. Tayler, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 497.
- [51] I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb and H. Tasaki, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 799; *Commun. Math. Phys.* **115** (1988), 477.
- [52] S. Miyashita and S. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993), 1459.
- [53] M. Hagiwara, K. Katsumata, I. Affleck, B. I. Halperin and J. P. Renard, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990), 3181.
- [54] K. Uchinokura, Y. Uchiyama, T. Masuda, Y. Sasago, I. Tsukada, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura and P. Böni, *Physica B* **284** (2000), 1641.